

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-204063

(P2010-204063A)

(43) 公開日 平成22年9月16日(2010.9.16)

(51) Int.Cl.
G01N 25/20 (2006.01)

F I
G01N 25/20 F

テーマコード(参考)
2G040

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2009-52886(P2009-52886)
(22) 出願日 平成21年3月6日(2009.3.6)
(11) 特許番号 特許第4528954号(P4528954)
(45) 特許公報発行日 平成22年8月25日(2010.8.25)

(71) 出願人 301021533
独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関1-3-1
(72) 発明者 渡辺 博道
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人
産業技術総合研究所つくばセンター内
Fターム(参考) 2G040 AB05 BA25 CA02 CA22 CA23
CB03 CB12 DA05 DA12 EA02
EC02 HA07 HA16 ZA01 ZA05

(54) 【発明の名称】 導電性試料の比熱容量及び半球全放射率の測定方法及び装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】電磁干渉ノイズや試料温度分布の不均一性の問題を解決して高温における導電性試料の比熱容量及び半球全放射率の測定結果の確度を向上させる。

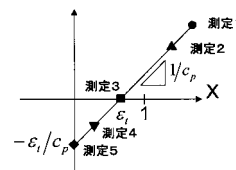
【解決手段】導電性試料に通電して急速加熱し、該試料を目標温度 T_m に到達させるステップ、目標温度に到達直後に該電流を変化させ、その直後の温度変化率 dT/dt 、試料を流れる電流 I 、試料の電圧降下 V の測定データから異なる該電流に対応する複数の X と Y の値を次の X と Y の関係式により算出するステップ、

$$X = \frac{VI}{A\sigma_{sb}(T_m^4 - T_0^4)}$$

$$Y = \frac{m(dT/dt)}{A\sigma_{sb}(T_m^4 - T_0^4)}$$

により比熱容量 c_p 及び半球全放射率 ϵ_t を算出するステップを含む。

$$Y = (1/c_p)X - \epsilon_t/c_p$$



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性試料に通電して急速加熱し、該試料を目標温度 T_m に到達させるステップ、目標温度に到達直後に該電流を変化させ、その直後の温度変化率 dT/dt 、試料を流れる電流 I 、試料の電圧降下 V の測定データから次の関係式を利用して X と Y を算出するステップ、

$$X = \frac{VI}{A\sigma_{SB}(T_m^4 - T_0^4)}$$

$$Y = \frac{m(dT/dt)}{A\sigma_{SB}(T_m^4 - T_0^4)}$$

10

(式中の A は試料の有効表面積、 σ_{SB} はステファン・ボルツマン定数、 T_m は目標温度、 T_0 は試料周囲の温度である。)

及び該複数の X と Y の値に対して、 X と Y が次式に示す線形関係を持つことを利用して、近似的に導出した X と Y の 1 次式の傾きと切片の値から比熱容量 c_p 及び半球全放射率 ϵ_t を算出するステップを含むことを特徴とする導電性試料の比熱容量及び半球全放射率の測定方法。

20

$$Y = (1/c_p)X - \epsilon_t/c_p$$

【請求項 2】

目標温度到達後の電流値を変えることにより複数の X と Y の値を算出するステップを自動的に繰り返す手段を備えたことを特徴とする請求項 1 に記載の比熱容量と半球全放射率の測定方法を実施する装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高温における導電性試料の比熱容量及び半球全放射率の測定方法及び装置に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

高温における導電性試料の比熱容量及び半球全放射率の測定については従来より次のような熱量法を原理とする測定方法が採用されている。

- (1) 古典的なパルス通電加熱技術を利用した熱量法 (非特許文献 1 参照)
- (2) フィードバック制御パルス通電加熱技術を利用した熱量法 (非特許文献 2 参照)
- (3) 試料の温度分布を考慮したパルス通電加熱技術を利用した熱量法 (非特許文献 3、4 参照)

40

以下簡単に紹介する。

【0003】

古典的なパルス通電加熱技術を利用した熱量法は、1500 K 以上の高温における導電性試料の比熱容量と半球全放射率を測定する際に利用される一般的な方法である。この方法を実施するために使用される典型的な装置の概略を図 1 に示す。この方法では、試料にバッテリーを通じてパルス状の大電流を流して試料を瞬間的に加熱する。そして、その際の試料を流れる電流 I と試料における電圧降下 V 及び試料の温度 T を連続測定する。 I の値は、試料に直列接続した標準抵抗における電圧降下の測定値から算出すると共に T の値は放射温度計により測定して決定する。室温から急速に通電加熱された試料の中央付近の温度分布は短時間内では一様であり、試料から周囲への熱移動は熱放射が支配的であると

50

仮定できるため、試料中央部での単位体積当たりの熱収支関係は次式 [数 1] で表される。

【 0 0 0 4 】

【 数 1 】

$$mc_p(dT/dt) = VI - A\varepsilon_t\sigma_{SB}(T^4 - T_0^4)$$

【 0 0 0 5 】

ここで m は、前述の V を測定する領域に対応する試料の有効質量、 c_p は試料の比熱容量、 A は前述の m に対応する試料の有効表面積、 ε_t は試料の半球全放射率、 σ_{SB} はステファン・ボルツマン定数、 T_0 は試料周囲の温度である。

10

【 0 0 0 6 】

測定では図 2 に示すような温度変化を観測することになるが、電流を停止して試料が降温中であっても冷却開始直後であれば試料の温度分布が一様に保持されるとみなして [数 1] が成立すると仮定する。この仮定の上で、昇温時(添字 h)と降温時(添字 c)における目標温度 T_m における熱収支式はそれぞれ次式 [数 2] で表される。

【 0 0 0 7 】

【 数 2 】

$$mc_p(dT/dt)_h = VI - A\varepsilon_t\sigma_{SB}(T_m^4 - T_0^4) \cdots \cdots \cdots \text{【数 2 - 1】}$$

$$mc_p(dT/dt)_c = -A\varepsilon_t\sigma_{SB}(T_m^4 - T_0^4) \cdots \cdots \cdots \text{【数 2 - 2】}$$

20

【 0 0 0 8 】

そして、式 [数 2 - 1]、式 [数 2 - 2] を連立することにより比熱容量 c_p と半球全放射率 ε_t を次式 [数 3] により算出することができる。

【 0 0 0 9 】

【 数 3 】

$$c_p = VI / \left[m \left\{ (dT/dt)_h - (dT/dt)_c \right\} \right] \cdots \cdots \cdots \text{【数 3 - 1】}$$

$$\varepsilon_t = VI(dT/dt)_c / \left[A\sigma_{SB}(T_m^4 - T_0^4) \left\{ (dT/dt)_h - (dT/dt)_c \right\} \right] \cdots \cdots \cdots \text{【数 3 - 2】}$$

30

【 0 0 1 0 】

次に述べるフィードバック制御パルス通電加熱技術を利用した熱量法は、(1)の技術を発展させた方法である。(1)の技術との違いは、電流制御スイッチにMOSFET等の半導体素子を用いることにより電流のON/OFFのみならず試料温度を基準パラメータとして電流をフィードバック制御することにより試料温度を短時間だけ温度一定に保持する機能を有する点である。この機能により試料を目標温度 T_m の定常状態に保持した場合には上記 [数 1] の左辺は零とみなせるため、半球全放射率 ε_t は次式 [数 4] により算出できる。

【 0 0 1 1 】

【 数 4 】

$$\varepsilon_t = VI / \left\{ A\sigma_{SB}(T_m^4 - T_0^4) \right\}$$

【 0 0 1 2 】

更に、得られた半球全放射率と加熱時の温度変化から次式 [数 5] により比熱容量を算出することができる。

【 0 0 1 3 】

40

【数 5】

$$c_p = \left\{ VI - A\epsilon_i \sigma_{SB} (T_m^4 - T_0^4) \right\} / \left\{ m (dT/dt)_h \right\}$$

【0014】

次に述べる試料の温度分布を考慮したパルス通電加熱技術を利用した熱量法による比熱容量の測定方法は、(1)の技術を発展させた方法である。(1)の方法との違いは、冷却中の試料の温度とその時間変化率として放射温度計が測定する値ではなく、電気抵抗率の値から導出した温度を用いる点である。電気抵抗率から導出した温度を用いる理由は、急速加熱が終了して試料が冷却状態になると試料の温度分布は伝導熱損失の影響により急速に不均一になるため、単に試料表面の一部のみを観測する放射温度計が示す温度は試料全体の温度分布を考慮した実効温度と偏差を生じるためである。(3)の技術による比熱容量の具体的な実施方法は、急速加熱により目標温度 T_m へ到達させた後も電流をわずかに流すことにより4端子法原理による電気抵抗率測定を冷却中も継続し、得られた電気抵抗率の値から実効的な温度を算出し、その実効温度を式[数3-1]中に代入して比熱容量を算出する(非特許文献3)。

10

また、温度分布を考慮したパルス通電加熱技術を利用した熱量法による半球全放射率の測定方法は、(2)の技術を発展させた方法である。この方法では、電流のフィードバック制御により試料温度を一定に保持した上で同時に測定される電気抵抗率の値から算出される実効的な温度の変動に対応するエンタルピー減少や伝導熱損失の効果を考慮した解析により半球全放射率を算出する(非特許文献4)。

20

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0015】

【非特許文献1】A. Cezairliyan, J. L. McClure, and C. W. Beckett: J. Res. National Bureau of Standards, Vol. 75C, 7(1971).

【非特許文献2】T. Matsumoto and A. Cezairliyan: Int. J. Thermophys. Vol. 18, 1539 (1997).

【非特許文献3】H. Watanabe: Rev. Sci. Instrum., Vol. 77, 036110 (2006).

【非特許文献4】H. Watanabe and T. Matsumoto: Rev. Sci. Instrum., Vol. 76, 043904 (2005).

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

(従来技術の問題点)

パルス通電加熱法により試料を急速加熱する際、導電性試料を流れる電流は大きく時間変動する場合が多い。電流の時間変化は、電磁干渉ノイズを発生させ、試料と標準抵抗におけるそれぞれの電圧降下の測定に大きな誤差を与えることがある。

図3にモリブデン試料をパルス通電加熱した際の試料の観測温度 T_p (試料中心部を放射温度計で観測した値)と電気抵抗率の時間変化を示す。図3中の2本の白線は、試料の昇温時と降温時それぞれの電気抵抗率測定結果についての近似曲線を示す。この測定では、加熱開始から約 $2 \times 10^5 \mu s$ の時間経過後に急速加熱を停止しており、その直前直後における試料の昇温時と降温時の電気抵抗率 (ρ_h と ρ_c) を比較すると系統的な差が存在することが判る。電気抵抗率は試料の温度が同じであれば一致するはずなので、このような電気抵抗率の違いは、試料及び標準抵抗の電圧降下の測定値に何らかの誤差が含まれることを明示している。渡辺と松本は、その誤差要因として電圧降下の測定機器のゼロ点補正の誤りのような常に一定の値で測定値に含まれる定常的な電圧ノイズであるとの考察を報告している(非特許文献3)。同報告によれば、昇温時と降温時どちらの電圧降下の測定値も常に一定の電圧ノイズ V が含まれると仮定した上で、 ρ_h と ρ_c は同じ大きさであるという関係から V を導出し、導出した V を用いて電気抵抗率の測定結果を補正している

40

50

。

【0017】

しかし、本発明者は炭素材料について前述のモリブデンと同様な測定を行った結果、急速加熱を停止する直前直後における電気抵抗率の見かけ上の不連続現象の原因は、試料を流れる電流の大きな時間変化を伴う急速加熱時にのみ発生する電磁干渉ノイズであるとの結論に至った。なぜなら、本発明者が測定した炭素材料の ρ_h と ρ_c の値を信頼できる文献値と比較した結果、 ρ_c は文献値とほぼ一致したが ρ_h は大きく文献値と異なったからである。 ρ_h にのみ大きな誤差が含まれた原因が渡辺と松本が主張する定常的な電圧ノイズと仮定すると、あまりに大きな電圧ノイズが定常的に生じていることになる。一方、電磁干渉ノイズの大きさは電流の時間変化の大きさに比例するので、電流の大きな時間変動を伴う急速加熱時の電気抵抗率の測定値にのみ大きな誤差が含まれることは十分考えられる。

10

これまでの議論から、急速加熱中の I と V の測定値を用いる式 [数3 - 1]、[数3 - 2]、[数5] により算出した比熱容量と半球全放射率の値には電磁干渉ノイズを起因とする大きな誤差が含まれる可能性がある。また、非特許文献3に記載された比熱容量の測定法では、試料及び標準抵抗の電圧降下の測定値に定常的な電圧誤差が含まれるとの誤った仮定の基で比熱容量が導出されるため、本発明者が測定を行った炭素材料のような試料を測定する場合には、大きな誤差が生じると考えられる。

【0018】

[数4] により半球全放射率を測定する場合には、急速加熱時の電圧測定値を使わないため電磁干渉ノイズの問題はほぼ無視できる。しかし、次に示すような問題点が指摘されている。モリブデン試料について上述の(2)の技術により試料温度 T_p を目標温度(1507K)に一定保持した際の試料の電気抵抗率 ρ_{av} の測定値を図4に示している(非特許文献4)。この図から、試料温度を一定に保持しているにもかかわらず、温度に依存する電気抵抗率の値が時間変化することが認められる。このことは、試料に接触している電流供給のためのホルダーや電圧降下測定用のプローブを介した伝導熱損失により、温度分布の不均一化が進行していることを示している。つまり、観測パラメータである放射温度計が測定する温度は観測する試料中心の一部の範囲の温度を示しているに過ぎず、試料全体の温度分布が均一でないため試料の実効的な温度を代表しないことを示す。

20

【0019】

図4に示された試料中心温度と電気抵抗率の温度係数の不一致は、前述の(2)の技術による半球全放射率の算出に使われる式[数4]が厳密には成立しないことを示している。非特許文献4に記載された半球全放射率の測定法は、この問題の1つの解決法として提案されたが、半球全放射率を算出するためには比熱容量と熱伝導率及び試料の温度分布とその経時変化を測定する必要があるという大きな制限がある。

30

【0020】

(本発明の解決課題)

本発明は、従来の比熱容量及び半球全放射率の測定方法を改良し、低コストな装置により上述の電磁干渉ノイズや試料温度分布の不均一性の問題を解決して高温における導電性試料の比熱容量及び半球全放射率の測定結果の確度を向上させることを課題とする。

【課題を解決するための手段】

40

【0021】

上記課題を解決するために本発明は、次のような測定方法及び装置を提供する。

導電性試料に通電して急速加熱し、該試料を目標温度 T_m に到達させるステップ、目標温度に到達直後に該電流を変化させ、その直後の温度変化率 dT/dt 、試料を流れる電流 I 、試料の電圧降下 V の測定データから次の関係式を用いて X と Y の値を算出するステップ、

【0022】

【数 6】

$$X = \frac{VI}{A\sigma_{SB}(T_m^4 - T_0^4)}$$

$$Y = \frac{m(dT/dt)}{A\sigma_{SB}(T_m^4 - T_0^4)}$$

(式中の A は試料の有効表面積、 σ_{SB} はステファン・ボルツマン定数、 T_0 は試料周囲の温度である。) 10

及び目標温度到達後の該電流を様々な値に変えた場合に得られる複数の X と Y の値に対して、X と Y が次式に示す線形関係を持つことを利用して、近似的に導出した X と Y の 1 次式の傾きと切片の値から比熱容量 c_p 及び半球全放射率 ϵ_t を算出するステップを含むことを特徴とする導電性試料の比熱容量及び半球全放射率の測定方法。

【0023】

【数 7】

$$Y = (1/c_p)X - \epsilon_t/c_p$$

20

【0024】

目標温度到達後の電流値を変えることにより複数の X と Y の値を算出するステップを自動的に繰り返す手段を備えたことを特徴とする上記の比熱容量と半球全放射率の測定方法を実施する装置。

【発明の効果】

【0025】

本発明によれば、上述の(2)の技術において必要とした温度のフィードバック制御機能を有さない低コストの装置により、電磁干渉ノイズと温度分布の不均一性の影響を廃した上で比熱容量と半球全放射率を測定できると共に測定点を増やすことで容易に測定結果の確度を向上させることができる。 30

また本発明によれば、同じ目標温度における複数の測定から算出した複数の X と Y の値が線形関係を持つかどうかを評価することにより、測定データ中の深刻な誤差の有無や本発明が実施可能な熱収支関係式[数1]が成立していたかどうかをセルフチェックできる。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】古典的なパルス通電加熱技術を利用した熱量法を原理とする比熱容量と半球全放射率の測定方法を実施するための典型的な装置例

【図2】古典的なパルス通電加熱技術を利用した熱量法を原理とする比熱容量と半球全放射率の測定方法において得られる典型的な試料温度の時間変化 40

【図3】パルス通電加熱による急速加熱前後における試料の電気抵抗率の不連続的变化

【図4】フィードバック制御パルス通電加熱による試料温度の一定保持時における電気抵抗率の時間変化

【図5】目標温度 T_m 到達後のゲート電圧の値を変えて得られる複数の時間変化曲線を重ね合わせた場合の模式図

【図6】目標温度 T_m が同じ条件で複数の異なる試料温度変化率 dT/dt を実現させた測定から得られた X と Y の値を用いた比熱容量と半球全放射率の算出方法の模式図

【図7】実際に行った炭素材料の複数の測定で得られた X と Y の値を X Y 平面上へプロットした図

【発明を実施するための形態】

50

【 0 0 2 7 】

本発明に係る導電性試料の比熱容量及び半球全放射率の測定方法の概要を説明する。本発明は、上述の2つの誤差要因の影響を低減するため、電磁干渉ノイズと試料温度分布の不均一性が小さい急速加熱した直後の測定データを利用して目標温度 T_m における比熱容量 c_p と半球全放射率 ϵ_t を算出することを目的とする。大電流により試料を目標温度に急速加熱した直後であれば、試料温度分布の不均一性や伝導熱損失の影響はほぼ無視できるため試料の熱収支について式 [数 1] が成立する。そして、式 [数 1] は、以下のように変形することができる。

【 0 0 2 8 】

【 数 8 】

$$Y = (1/c_p)X - \epsilon_t/c_p$$

10

【 0 0 2 9 】

【 数 9 】

$$X = \frac{VI}{A\sigma_{SB}(T_m^4 - T_0^4)}$$

20

【 0 0 3 0 】

【 数 1 0 】

$$Y = \frac{m(dT/dt)}{A\sigma_{SB}(T_m^4 - T_0^4)}$$

【 0 0 3 1 】

上述の式 [数 8] は、式 [数 9] と式 [数 1 0] からそれぞれ算出される X と Y の値の間には線形関係が成立することを示している。したがって、目標温度到達後に試料に流す電流を様々な値に変えることで算出した複数の X と Y の値に対して最小自乗法等により X と Y の一次式を近似的に算出し、その一次近似式の傾きと切片の値から目標温度 T_m における比熱容量 c_p と半球全放射率 ϵ_t を算出できる。

30

【 0 0 3 2 】

本発明を実施するためには、上述の(1)の技術を実施する装置(図1参照)において電流スイッチとしてMOSFET等の半導体素子を採用した装置が必要である。

測定は、以下の手順により行う。

試料を目標温度 T_m に急速加熱した後、MOSFETへのゲート電圧 V_g を適当な値に変化させることで、試料に流れる電流 I 、試料に対応する電圧降下 V 、温度変化率 dT/dt のそれぞれの値について急速加熱を停止する直前の値から変化させる。次に、目標温度 T_m 到達後の V_g の値を変えた測定を繰り返し、さまざまな X と Y の値を算出する。

40

これは例えば図1に示す装置において、複数の X と Y の値を求めるために目標温度到達後の電流値を変えて X と Y の値を算出するステップを自動的に繰り返す手段を設けることにより実施される。

すなわち目標温度到達後の試料に流す電流は任意の大きさと構わないため、電流を調整するMOSFETのゲート電圧を適当な間隔で複数点変えて X と Y の算出に必要な I 、 V 及び dT/dt の測定を繰り返す簡単なコンピュータ・プログラム機能を有する装置により、比熱容量と半球全放射率の自動測定が可能となる。

図5に、前述の複数の測定において得られた複数の試料温度変化曲線を重ね合わせた場合の模式図を示す。このようにして得られた複数の測定に対応する X と Y の値を算出し、図6に示すように X と Y の直線関係を導出することにより T_m における c_p と ϵ_t を算出

50

できる。

【 0 0 3 3 】

本発明の第 1 の利点は、電磁干渉ノイズや試料温度分布の不均一性がほぼ無視できる急速加熱により目標温度に到達した直後の試料温度、電流、電圧降下の測定データを用いることによる測定誤差の低減である。

本発明の第 2 の利点は、上述の (2) の技術において必要とした温度のフィードバック制御機能を必要としないため、低コストの装置により実施できると共に X と Y の測定点を増やすことで容易に比熱容量と半球全放射率の測定結果の確度を向上させることができることである。実際にある炭素材料を試料として本発明の方法により、目標温度到達後のゲート電圧の値を変えて得られた複数の X と Y の測定結果を図 7 に示す。

10

この図から X の値が 8 前後の点は明らかに線形関係からずれているが、これらの点は目標温度到達後もかなり大きな温度上昇率が生じるようにゲート電圧を設定した際の測定結果から導出した点である。この場合、明らかに試料温度の急激な上昇に付随する試料の電気抵抗率の変化に応じて試料に流れる電流が大きく時間変動してしまい、結果として深刻な電磁干渉ノイズが電圧測定値に含まれてしまったことを示している。このような、X と Y の線形関係からのずれは、試料の熱収支関係が式 [数 1] に表される理想的な状態からずれてしまうことによって生じる。したがって、電磁干渉ノイズ以外の測定誤差要因例えば試料の汚染等が複数回繰り返す測定のいずれかにおいて発生した場合、その測定から得られる (X , Y) 点は他の正常な測定から得られた (X , Y) 点が構成する直線からずれることになる。

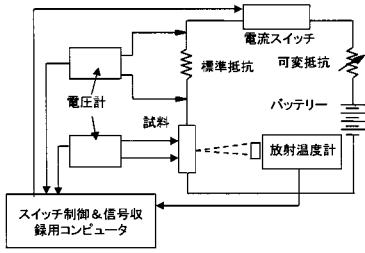
20

【 0 0 3 4 】

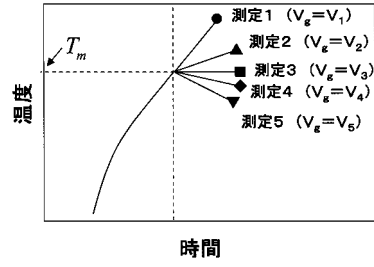
したがって、本発明の第 3 の利点は、得られた複数の (X , Y) 点が線形関係を持つかどうかを評価することにより、深刻な電磁干渉ノイズや試料の変質などのその他の測定誤差の有無や本発明が実施可能な熱収支関係すなわち式 [数 1] が成立していたかどうかをセルフチェックできることである。

本発明の第 4 の利点は、目標温度到達後の試料に流す電流は任意の大きさで構わないため、電流を調整する MOSFET のゲート電圧を適当な間隔で複数点変えて X と Y の算出に必要な I 、 V 及び dT/dt の測定を繰り返す簡単なコンピュータ・プログラム機能を有する装置により、比熱容量と半球全放射率の自動測定が可能である点である。

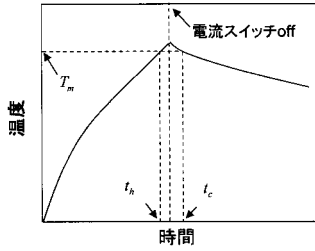
【 図 1 】



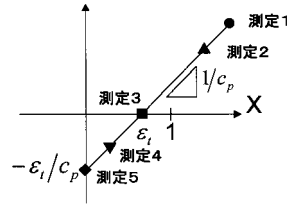
【 図 5 】



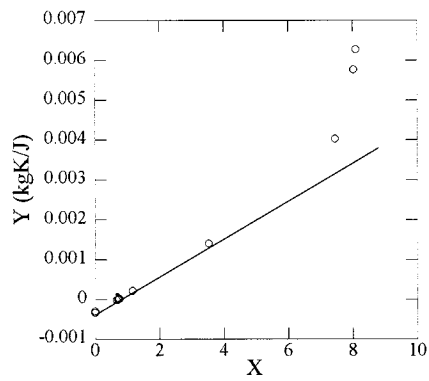
【 図 2 】



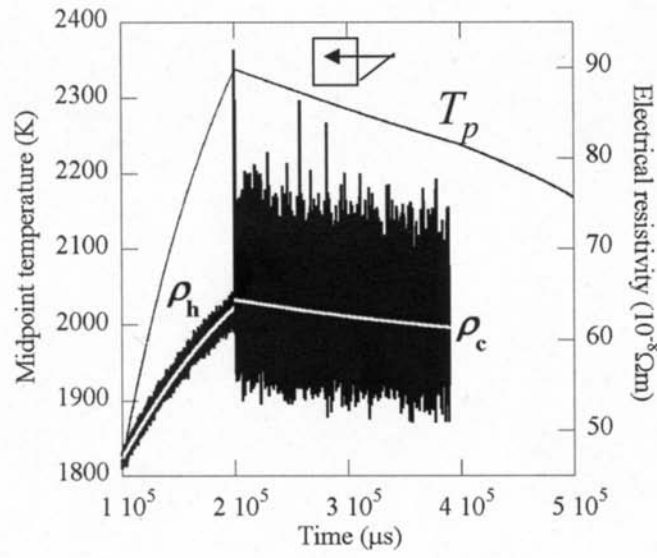
【 図 6 】



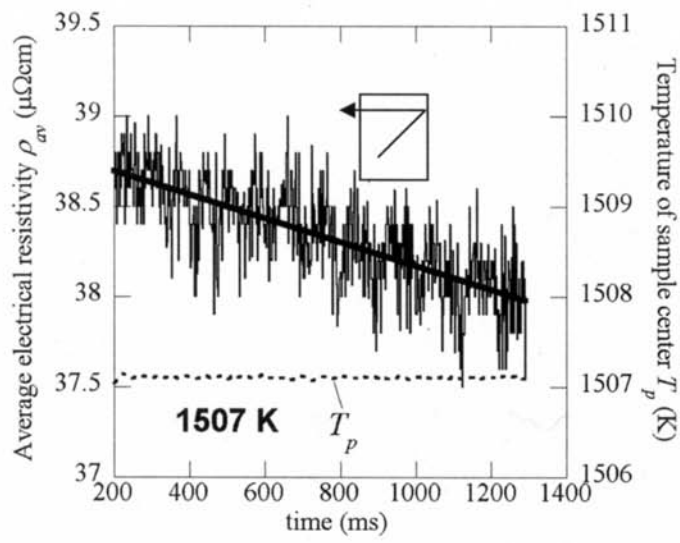
【 図 7 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

【要約の続き】

【選択図】図6